

AN 2001:482062 HCPLUS
DN 135:64906
TI Copper alloy with superior strength, solderability and surface characteristics for electronic parts and its production
IN Maki, Akio
PA Nippon Mining + Metals Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2001181759	A2	20010703	JP 1999-358817	19991217
	CN 1301026	A	20010627	CN 2000-135983	20001215

PRAI JP 1999-358817 A 19991217

AB The tile Cu alloy contains Ni 1.5-4.0, Si 0.30-1.2, Mg 0.05-0.20, and optionally .gtoreq.1 metals of Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, Al, P, Mn, Ag, and Be 0.2-2.0% in total, but Ni/Si ratio (3-7):1, and Si/Mg ratio .ltoreq.0.8:1. The Cu alloy has an Auger-electron spectral intensity ratio of Mg peak/Si peak of .gtoreq.1.0 on its surface after final heat treatment under reducing gas or inert gas atm. at 300-600.degree..

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特願2001-181759

(P2001-181759A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マーク(参考)
C 22 C 9/06		C 22 C 9/06	
C 22 F 1/08		C 22 F 1/08	B P
# C 22 F 1/00	6 0 1	1/00	6 0 1
	6 2 3		6 2 3

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-353917	(71)出願人 397027134 日試金属株式会社 京都府京区虎ノ門二丁目10番1号
(22)出願日 平成11年12月17日(1999.12.17)	(72)発明者 牧 哲生 茨城県日立市白銀町1丁目1番2号 日試 金属株式会社技術開発センター内

(54)【発明の名称】 表面特性の優れた電子材料用銅合金およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】十分な強度及び電気伝導度を有するCu-Ni-Si系合金において、良好な半田付け性およびめっき性を有し、さらには応力緩和特性にも優れた電子材料用銅合金を提供する。

【解決手段】Niを1.5~4.0質量百分率(以下%とする)、Siを0.30~1.2%およびMoを0.05~0.20%含有し、且つ重量比でNi/Si=3~7、Si/Mo≤8.0となるように調整し、残部がCu及び不可避的不純物からなり、且つ最終熱処理後の材料最表面のオーラン電子スペクトルのMoピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きい強度、導電性、および表面特性の優れた電子材料用銅合金。

(2)

特開2001-181759

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Niを1.5~4.0質量百分率(以下%とする)、Siを0.30~1.2%およびMoを0.05~0.2%含有し、且つ重量比でNi/Si=3~7、Si/Mo≤8.0%になるように調整し、残部がCu及び不可避的不純物からなり、且つ最終熱処理後の材料最表面のオージェ電子スペクトルのMoピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きいことを特徴とする強度、導電性および表面特性の優れた電子材料用銅合金。

【請求項2】 Niを1.5~4.0%、Siを0.30~1.2%およびMoを0.05~0.2%含有し、ならびにZn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、P、Mn、AgまたはBeのうち1種以上を組合せで0.05~2.0%含有し、且つ重量比でNi/Si=3~7、Si/Mo≤8.0%になるように調整し、残部がCu及び不可避的不純物からなり、且つ最終熱処理後の材料最表面のオージェ電子スペクトルのMoピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きいことを特徴とする強度、導電性および表面特性の優れた電子材料用銅合金。

【請求項3】 最終の熱処理を還元性ガスあるいは不活性ガス雰囲気中において材料温度が300~600°Cの範囲で行うことと特徴とする請求項1または2に記載の電子材料用銅合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、強度、導電性、応力緩和特性に優れさらには良好な表面特性すなわち良好な半田付け性及びめっき性を有する電子材料用銅合金及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リードフレーム、端子、コネクター等に使用される電子材料用銅合金には、製品の基本特性として高い強度及び高い電気伝導性又は熱伝導性を両立させることが要求される。さらに近年の電子部品の小型化、高集積化が一層要求されることから素材の薄板化が必要とされ、リードフレーム、端子、コネクターにおいては、リード数等の増加、挿ビッチ化が進んでいる。さらには部品形状の複雑化及び組立て・実装における信頼性向上の要求から、使用される材料には機械的強度と電気伝導性が優れている他に、半田付け性及びめっき性が良好であること、さらに端子、コネクタ部品に関しては長期信頼性の観点から良好な応力緩和特性が求められている。

【0003】 近年電子材料用銅合金としては従来のりん青銅、黄銅等に代表される固溶強化型銅合金に代わり、高強度及び高導電性の観点から、時効硬化型の銅合金の使用量が増加している。時効硬化型銅合金は溶体化処理された過飽和固溶体を時効処理することにより、微細な析出物が均一に分散して、合金の強度が高くなると同時に、銅中の固溶元素量が減少し電気伝導性が向上する。

【0004】 従って強度、ばね性などの機械的性質に優

れ、しかも電気伝導性、熱伝導性が良好な材料として使用される。ここで析出元素としては活性元素が多い。更に合金の特性を改良する目的で活性金属を更に添加する場合もある。時効硬化型銅合金のうち、Cu-Ni-Si系銅合金は高強度と高導電率とを併せ持つ代表的な銅合金であり、電子機器用材料として実用化されている。この銅合金は、銅マトリックス中に微細なNi-Si系金属間化合物粒子が析出することにより強度と導電率が上昇する点に特徴がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところがCu-Ni-Si系合金は、活性金属であるSiを含有しているため、その製造工程において熱処理は還元性ガスあるいは不活性ガス雰囲気中で行われる。しかしながら前記ガス雰囲気中で熱処理を行う場合、加熱炉内酸素濃度が10ppm以下の良好な雰囲気であっても、Siは酸素と反応し、表面にSiO₂の皮膜が生成する。材料表面にSiO₂の皮膜が存在すると半田付け性およびめっき性が著しく劣化する原因となるため、半田付けあるいはめっき前に酸化皮膜を除去する必要がある。しかしSiO₂は酸に不溶であるため通常実装前に行われる酸洗ではその皮膜を除去することはできない。従って、熱処理後に材料表面を研磨しなければならず、生産性が著しく低下する。

【0006】 本発明は上述した問題解決のためになされたもので、十分な強度及び電気伝導度を有するCu-Ni-Si系合金において、良好な半田付け性およびめっき性を有し、さらには応力緩和特性にも優れた電子材料用銅合金を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記問題を解決するためには本発明者らは、Cu-Ni-Si系合金に関する研究を重ねたところ、Cu-Ni-Si系合金にMoを添加し成分調整を行った上で、必要に応じZn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、P、Mn、Ag、Beを含有させることにより電子材料用銅合金として好適な素材を提供できることを見出した。

【0008】 即ち本発明は、上記知見を基にして完成されたもので、(1) Niを1.5~4.0%、Siを0.30~1.2%およびMoを0.05~0.2%含有し、且つ重量比でNi/Si=3~7、Si/Mo≤8.0%になるように調整し、残部がCu及び不可避的不純物からなり、且つ最終熱処理後の材料最表面のオージェ電子スペクトルのMoピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きいことを特徴とする強度、導電性および表面特性の優れた電子材料用銅合金。

【0009】 (2) Niを1.5~4.0%、Siを0.30~1.2%およびMoを0.05~0.2%含有ならびにZn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、P、Mn、AgまたはBeのうち1種以上を組合せで0.05~2.0%含有し、且つ重量比でNi/Si=3~7、Si/Mo≤8.0%になるように調整し、残部がCu及び不可避的不純物からなり、且つ最終熱処理後の材料最表面のオージェ電

(3)

特許 2001-181759

3

子スペクトルのMgピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きいことを特徴とする強度、導電性および表面特性の優れた電子材料用鋼合金。

【0010】(3)最終の熱処理を還元性ガスあるいは不活性ガス雰囲気中において材料温度が300～600°C範囲で行うことを特徴とする(1)または(2)に記載の電子材料用鋼合金の製造方法に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】次に本発明において鋼合金の組成範囲ならびにNi/SiおよびSi/Mg濃度比、最終熱処理後の材料最表面のMg/Siのオージュ電子ピーク強度比を前記の如くに限定した理由をその作用とともに説明する。

【0012】(1)NiおよびSi
Ni及びSiは、時効処理を行うことによりNiとSiが相互に微細にNi₃Siを主とした金属間化合物の折出粒子を形成し、合金の強度を著しく増加させる一方、電気伝導度も高く維持する。ただしNi含有量が1.5%未満又はSi含有量が0.3%未満の場合は、他方の成分を添加しても所望とする強度が得られず、またNi含有量が4.0%を超える又はSi含有量が1.2%を超える場合は、十分な強度が得られるものの所望とする電気伝導性が低くなってしまい、さらには強度の向上に寄与しない粗大なNi-Si系粒子(晶出物及び析出物)が母相中に生成し、曲げ加工性、エッチング性及びめっき性の低下を招く。よって、Niの含有量を1.5～4.0%、Siの含有量を0.10～1.2%と定めた。

【0013】(2)Mg

Mgは応力緩和特性を大幅に改善する効果および熱間加工性を改善する効果があるが、0.05%未満ではその効果が得られず、0.20%を超えると铸造性(铸肌品質の低下)、熱間加工性およびめっき耐熱剝離性が低下するためMgの含有量を0.05～0.20%と定めた。

【0014】(3)Ni/SiおよびSi/Mg重量比

Si量とNi量の重量比(Ni/Siと記す)を3～7と規定する理由は、台金中のNiとSiの重量比を、金属間化合物であるNi₃SiのNiとSiの濃度比に近づけることにより時効処理後の電気伝導性をより高めることができるためである。Ni/Siが3未満ではNi₃Si組成に対しSi濃度が過剰となるため電気伝導度が低下するのに加え、マトリックス中の固溶Si量が増加することにより熱処理時に材料表面にSi酸化皮膜が生成し易くなり半田付け性およびめっき性が劣化の原因となる。

【0015】Ni/Si組成に対する重量比はNi/Si=4であるが、前記理由から固溶Si量をできるだけ低減させるため、Ni/Si組成に対しNi量は若干過剰気味のほうがよい。しかしNi/Siが7を超えるとNi₃Si組成に対し過剰Ni量が多くなるため所望とする電気伝導度が得られない。従って良好な電気伝導性、半田付け性およびめっき性を得るためのSiとNiの重量比はNi/Si=3～7であり、4.5が最も好ましい。

【0016】Mg量とSi量の重量比(以下Si/Mgと記す)

4

を8.0以下と規定する理由は、最終の熱処理時に材料表面に生成する酸化物の組成をSi酸化物に対しMg酸化物richな組成とするためである。本発明合金に含有されるSiの多くはNiと化合物を形成するが、一部のSiはマトリックス中に固溶し、熱処理時にSi酸化物SiO₂が材料表面に生成される。またMgも活性金属であるため熱処理時にMg酸化物MgOが生成される。またこれら酸化物はそれぞれの生成量に応じてMgO-SiO₂化合物となる。

- 【0017】前記酸化物のうちMgO-rich領域で生成するMgO、MgO-SiO₂はいずれも酸に可溶であり、SiO₂ rich領域で生成するSiO₂、MgO-SiO₂はいずれも酸に不溶(酸に作用されない)である。熱処理後の表面酸化物の組成がMgO rich領域のものである場合、実装前の酸洗により表面酸化物層は容易に除去されるため、半田付け性およびめっき性は良好となる。本発明合金の成分組成において熱処理後の酸化物組成がMgO rich領域のものとするためには、Ni/Si=3～7としたうえでSi/Mgを8.0とすることが有効であることが判明した。従って本発明合金の成分組成において良好な半田付け性および良好なめっき性を得るためのMgとSiの重量比は8.0以下であり、更に好ましくは6.0以下とすることが有効である。
- 【0018】(4)オージュ電子ピーク強度比
表面性状に優れた鋼合金を得るためにNi/Si比およびSi/Mgを規定することが有効であるが、製造条件によっては表面酸化物層の組成がMg酸化物MgO rich領域のものとならない場合がある。これは添加成分および成分量、熱処理条件(加熱温度、時間)等の複合的な作用と思われる。そこで本発明者が詳細な調査を行った結果、最終熱処理後の材料最表面のオージュ電子スペクトルのMgピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きくなる様に、成分調整および熱処理条件を調整することにより所望とする合金が得られることが判明した。
- 【0019】具体的にはオージュ電子分光法の定性分析により得られる散分型ワイドスペクトル中のMgサブピーク(エネルギー値: 1170～1190eV)とSiサブピーク(エネルギー値: 1605～1625eV)の強度(ピーク振幅)比が1.0以上となればよい。サブピークにより評価する理由は、Mg-Siとも低エネルギー側にメインピークが存在するが両者のエネルギー値が近く、また他の元素のピークも同様の位置に集中しているためピークが重なっており同定が困難なためである。従って本発明合金の成分組成において良好な半田付け性および良好なめっき性を得るためにNi/SiおよびSi/Mg比を規定したうえで、最終熱処理後の材料最表面のオージュ電子スペクトルのMgピーク強度/Siピーク強度の比が1.0より大きくなるように、より好ましくは1.5より大きくなるようにすればよい。
- 【0020】(5)Zn、Sn、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、P、N
n、AgまたはBe

(4)

特開2001-181759

5

Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, Al, P, Mn, AuまたはBeには、Cu-Ni-Si系銅合金の強度及び耐熱性を改善する作用がある。また、これらの中でZnには、半田接合部の耐熱性を改善する効果もあり、Feには組織を微細化する効果もある。さらにTi, Zr, Al及びSnは熱間圧延性を改善する効果も有する。この理由は、これらの元素が硫黄との親和性が強いため硫黄と化合物を形成し、熱間圧延割れの原因となるインゴット粒界への硫黄の偏析を軽減するためである。Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, Al, P, Mn, AuまたはBeの含有量が検査で0.005%未満であると上記の効果は得られず、一方純含有量が2.0%を超えると電気伝導性が著しく低下する。そこで、これらの含有量を検査で0.005~2.0%と定める。

【0021】次に、この合金を得るための製造方法について説明する。本発明合金は圧延と熱処理を繰り返し製造されるが、一般に銅合金の製造工程において最終冷間加工後に熱処理が行われる場合が多い。この熱処理の目的は加工履歴および製品の用途により異なるが、歪取り焼鉄、時効処理、調質焼鉄に大別される。これらの熱処理は還元ガスあるいは不活性ガス雰囲気中で行われること²⁹

【表1】

6

*とが望ましいが、材料温度が300°C未満では目標とする特性を得ることは困難であり、具体的には目標とする特性を得るために長時間の焼鉄を行わなければならず経済的でない。600°Cを越えると還元雰囲気中の熱処理であっても表面酸化が著しく進行し、更には母相中の析出粒子が固溶してしまうため強度および導電率が低下する。また大気中の熱処理では温度範囲に拘わらず表面酸化が著しく進行する。材料温度が600°Cを超える場合および大気中の熱処理では、Ni, Si, Mn量および重量比を規定しても酸洗だけでは表面酸化皮膜を完全に除去することはできないため、相当量の材料表面の研磨が必要となる。従って本発明合金の最終の熱処理は還元性ガスあるいは不活性ガス雰囲気中において材料温度が300~600°Cの範囲で行うことが必要である。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。高周波溶解炉にて表1に示す各種成分組成の銅合金を溶製し、厚さ20mmのインゴットに鋳造した。

【0023】

No	成分 (wt%)				品質		最高強度 MPa
	Ni	Si	Mn	鋼成分	Si/Si	Si/Si	
1	2.40	0.65	0.09	-	4.0	7.2	450
2	2.12	0.62	0.12	-	5.3	8.8	450
3	2.20	0.55	0.10	-	5.6	8.0	400
4	2.75	0.42	0.08	-	6.1	6.6	250
5	1.92	0.58	0.06	0.4Ni70	4.7	5.8	350
6	2.14	0.60	0.18	0.115P 0.112Mn	3.8	2.7	600
7	2.11	0.52	0.08	0.015Ti 0.05Cr	4.1	6.3	420
8	1.98	0.42	0.07	0.15Al	4.1	6.3	300
9	2.77	0.71	0.10	0.50P 0.112Mn	3.8	4.1	300
10	2.20	0.49	0.11	0.057Mn	4.5	4.5	250
11	2.15	0.58	0.09	0.32Zn	4.8	7.1	450
12	2.64	0.60	0.15	0.07Al 0.03Mn	4.4	4.0	300
比較 合金	1.82	0.35	0.08	-	4.8	8.1	350
	3.00	1.28	0.19	-	3.0	6.2	300
	2.02	0.31	0.04	-	6.8	7.8	700
	2.15	0.53	0.31	-	3.0	2.3	600
	2.81	0.56	0.10	0.15Al 0.055Mn	4.5	5.1	400
	2.50	0.36	0.14	-	5.5	5.1	500
	1.93	0.49	0.17	-	3.1	4.0	300
	2.76	0.68	0.10	-	3.1	6.0	300
	2.80	0.58	0.05	0.57P	1.1	13.5	320
	1.98	0.48	0.01	1.12Zn 0.123Mn	4.8	4.5	300
	2.60	0.63	0.09	-	4.0	7.9	350
	2.00	0.65	0.09	-	4.0	7.2	250

【0024】次に、このインゴットを厚さ8mmまで熱間圧延を行い、表面のスケール除去のため面削を施した後、冷間圧延により厚さ1mmの板とした。その後、850°Cの温度で溶体化処理を行った後、0.4mmまで冷間圧延し

た。そして400~600°Cの各組成で最高の強度が得られる温度で各5時間の時効処理を行い、その後、さらに高強度が得られるよう、冷間圧延で厚さ0.25mmの板とし、最後に還元ガス(75%H₂-25%N₂)雰囲気中において表1に

(5)

特開2001-181759

7

示した温度で10秒～5分の熱処理を適宜施した。

【0025】最終熱処理後の試料のオージュ分析は、走査マイクロオージュ電子分光分析装置により、電子銃加速電圧5kV、分析領域50μm×50μmで定性分析を3箇所で実施し、得られた微分型ワイドスペクトル上のMgサブピークとSiサブピークの強度比(振幅比)を測定し平均を*

8

*とり、オージュピーク強度比とした。

【0026】このようにして得られた各合金につき諸特性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

本発明合金と比較合金の特性

No.	Mg/Si 強度比 Mg/Si	導電率 N/mm ²	耐食性 4%ACB	応力 緩和率 %	半田 付け性 %
本 発 明 合 金	1	3.4	320	30	10
	2	2.8	223	44	16
	3	2.7	639	45	13
	4	1.1	681	31	19
	5	3.6	622	54	12
	6	3.9	632	49	16
	7	1.6	476	52	12
	8	1.8	617	56	20
	9	1.5	303	44	19
	10	2.2	725	53	12
	11	1.6	174	51	10
	12	6.2	235	46	19
比 較 合 金	1	1.4	452	52	10
	2	2.8	224	37	13
	3	1.2	627	48	15
	4	1.6	638	40	10
	5	1.1	615	31	14
	6	1.9	510	36	16
	7	0.9	621	38	12
	8	0.8	102	47	20
	9	0.7	485	44	19
	10	0.5	444	45	19
	11	0.6	302	47	15
	12	0.6	604	19	12

【0028】強度については引張試験機において引張強さを測定した。電気伝導性は導電率(%ACS)により評価した。応力緩和特性は150°Cの大気中で、0.2%耐力の80%の曲げ応力を負荷し、1000時間後の応力緩和率を算て評価した。表面特性は半田付け性により評価を行った。半田付け性の評価はメニスコグラフ法で行い、235±3°Cの60%Sn-Pb浴に浸さ3mmで10秒間浸漬し、半田が完全に濡れるまでの時間、半田濡れ時間を測定した。なお半田付け性評価前の前処理は、アセトン脱脂後、酸洗として10v/v硫酸水溶液に10秒間浸漬・搅拌し、水洗・乾燥後、25%ロジンーエタノール溶液中に試験片を5秒間浸漬させラックスを塗布した。半田濡れ時間は一般に2.0秒以下のものが良好とされる。

【0029】表2からわかるように、本発明合金No.1～No.12は優れた強度、導電性、応力緩和特性および半田付け性を有している。特に応力緩和率はいずれの発明合金も20%以下と良好であり、半田濡れ時間も1.5秒以下と良好である。

【0030】一方、比較合金のうちNo.1～No.5は、本発明合金と一部組成が異なるものであるが、本発明合金と比較すると、No.1はMgが低いため強度が劣る。No.3はSiが高いため導電率が劣る。No.3はMgが低いため応力緩和特性が劣る。No.4は特性上は良好であるが、Mg濃度が高いため铸造時の铸肌品質が悪くまた熱間加工時に割れが発生したため歩留が大きく低下した。No.5は範囲を超えて副成分を含むため導電率が劣る。さらにNo.6～No.9は本発明合金と成分量は同一であるが、Mg/Si比あるいはSi/Mg比が異なり、No.6はMg/Si比が高いため導電性が劣り、No.7はMg/Si比が低いため導電性および半田付け性が劣る。No.8、9はSi/Mg比が大きいため半田付け性が劣る。またNo.10に関してはMgが低くさらにSi/Mg比が大きいため半田付け性が頭著に悪い例である。比較合金No.11は本発明合金と同一組成のものであるが、最終の熱処理の材料温度が本発明の上限を超えているため強度が低下し更には半田付け性も劣化した。比較合金No.12は本発明合金と同一組成のものを最終熱処理温度が

(6)

特開2001-181759

9

10

本発明の下限温度より低い温度で熱処理したものであるが、機械特性は良好であるが通板に多くの時間を要した。またオージュピーク強度比が低くなり、半田付け性は劣化する結果となった。

【0031】

* 【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、優れた强度と電気伝導性を有し、さらには応力緩和特性および半田付け性にも優れた銅台金が得られ、リードフレーム、端子、コネクター等電子材料用銅台金として好適である。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ¹	識別記号	F !	Iコード(参考)
C 22 F 1/00	630	C 22 F 1/00	630M
	661		661A
	691		691B

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the copper alloy for electronic ingredients which is excellent in reinforcement, conductivity, and a stress relaxation characteristic, and has a still better surface characteristic, i.e., good soldering nature, and plating nature, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The copper alloy for electronic ingredients used for a leadframe, a terminal, a connector, etc. is required to reconcile reinforcement high as a basic property of a product and high electrical conductivity, or thermal conductivity. Since the miniaturization of electronic parts in recent years and high integration are furthermore required further, sheet metal-ization of a raw material is needed, and in the leadframe, the terminal, and the connector, the increment in the number of leads etc. and ** pitch-ization are progressing. A mechanical strength and electrical conductivity being excellent in the ingredient used furthermore from complication of a part shape and the demand of the improvement in dependability in an assembly and mounting, and also soldering nature's and plating nature's being good and a pan are asked for the good stress relaxation characteristic from a viewpoint of dependability about the terminal and the connector area article over a long period of time.

[0003] Instead of the solid-solution-strengthening mold copper alloy represented by the bronze which does not get conventionally as a copper alloy for electronic ingredients, brass, etc., the amount of the copper alloy used of an age-hardening mold is increasing in recent years from high intensity and the viewpoint of high conductivity. While a detailed sludge distributes to homogeneity and the reinforcement of an alloy becomes high by carrying out aging treatment of the supersaturated solid solution by which solution treatment was carried out, the amount of dissolution elements in copper decreases, and electrical conductivity of an age-hardening mold copper alloy improves.

[0004] Therefore, it excels in mechanical properties, such as reinforcement and spring nature, and, moreover, electrical conductivity and thermal conductivity are used as a good ingredient. There are many active elements as a deposit element here. Furthermore, an active metal may be further added in order to improve the property of an alloy. Among age-hardening mold copper alloys, a Cu-nickel-Si system copper alloy is a typical copper alloy having high intensity and high conductivity, and is put in practical use as a charge of electronic equipment lumber. This copper alloy has the description in the point that reinforcement and conductivity rise, when a detailed nickel-Si system intermetallic-compound particle deposits in a copper matrix.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the Cu-nickel-Si system alloy contains Si which is an active metal, in the production process, heat treatment is performed in reducibility gas or an inert gas ambient atmosphere. However, when heat-treating in said gas ambient atmosphere, even if the oxygen density in a heating furnace is a good ambient atmosphere 10 ppm or less, Si reacts with oxygen and the coat of SiO₂ generates it on a surface. Since it will become the cause by which soldering nature and plating nature deteriorate remarkably if the coat of SiO₂ exists in a material-list layer, it is necessary

to remove an oxide film before soldering or plating. However, since SiO₂ is insoluble in an acid, it cannot remove the coat in acid washing usually performed before mounting. Therefore, a material-list side must be ground after heat treatment, and productivity falls remarkably.

[0006] The problem solving mentioned above was benefited for this invention, it has good soldering nature and plating nature in the Cu-nickel-Si system alloy which has sufficient reinforcement and sufficient electrical conductivity, and aims at offering the copper alloy for electronic ingredients which was further excellent also in the stress relaxation characteristic.

[0007]

[Means for Solving the Problem] It found out that a raw material suitable as a copper alloy for electronic ingredients could be offered by making Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, aluminum, P, Mn, Ag, and Be contain if needed, after adding Mg into the Cu-nickel-Si system alloy and performing a quality governing, when the research on this invention persons and a Cu-nickel-Si system alloy was repeated, in order to solve the above-mentioned problem.

[0008] Namely, this invention is carried out based on the above-mentioned knowledge. It was completed and is (1). nickel so that 1.5 - 4.0% and Si may be contained 0.05 to 0.20% and 0.30 - 1.2% and Mg may be set to nickel/Si=3-7 and Si/Mg<=8.0 by the weight ratio in them The copper alloy for electronic ingredients which was excellent in the reinforcement which it adjusts, and the remainder consists of Cu and an unescapable impurity, and is characterized by the ratio of Mg peak intensity / Si peak intensity of the Auger electron spectrum of the ingredient maximum front face after the last heat treatment being larger than 1.0, conductivity, and a surface characteristic.

[0009] (2) nickel Si 1.5 to 4.0% 0.30 - 1.2%, and Mg It adjusts so that one or more sorts may be contained 0.005 to 2.0% in a total amount among 0.05 - 0.20% content, and Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, aluminum, P, Mn, Ag or Be and it may be set to nickel/Si=3-7 and Si/Mg<=8.0 by the weight ratio. The remainder Cu And the copper alloy for electronic ingredients which was excellent in the reinforcement which consists of an unescapable impurity and is characterized by the ratio of Mg peak intensity / Si peak intensity of the Auger electron spectrum of the ingredient maximum front face after the last heat treatment being larger than 1.0, conductivity, and a surface characteristic.

[0010] (3) It is related with the manufacture approach of the copper alloy for electronic ingredients given in (1) characterized by performing the last heat treatment into reducibility gas or an inert gas ambient atmosphere in the range whose material temperature is 300-600 degrees C, or (2).

[0011]

[Embodiment of the Invention] Next, the reason which limited Mg of the presentation range of a copper alloy, nickel/Si and the Si/Mg ratio of concentration, and the ingredient maximum front face after the last heat treatment and the Auger electron peak intensity ratio of Si like the above in this invention is explained with the operation.

[0012] (1) nickel, SiNi, and Si also maintain electrical conductivity highly, while nickel and Si form mutually the deposit particle of the intermetallic compound mainly minutely concerned with nickel₂Si and make the reinforcement of an alloy increase remarkably by performing aging treatment. However, when nickel content is [less than 1.5% or Si content] less than 0.30% When the reinforcement considered as a request is not obtained even if it adds the component of another side, and nickel content exceeds 4.0% or Si content exceeds 1.2% Although sufficient reinforcement is obtained, the electrical conductivity considered as a request becomes low, the big and rough nickel-Si system particle (a crystallization object and sludge) which does not contribute to improvement in reinforcement further generates in a host phase, and lowering of bending nature, etching nature, and plating nature is caused. Therefore, the content of Si was determined for the content of nickel as 0.30 - 1.2% 1.5 to 4.0%.

[0013] (2) Although MgMg was effective in improving the effectiveness and hot-working nature which improve a stress relaxation characteristic substantially, at less than 0.05%, the effectiveness was not acquired, but since fluidity (deterioration of casting surface quality), hot-working nature, and plating heatproof detachability would fall if it exceeds 0.20%, the content of Mg was determined as 0.05 - 0.20%.

[0014] (3) The reason for specifying the weight ratio (it being described as nickel/Si) of nickel/Si and

the amount of Si/Mg weight ratio Si, and the amount of nickel as 3-7 is because the electrical conductivity after aging treatment can be raised more by bringing the weight ratio of nickel and Si in an alloy close to the ratio of concentration of nickel and Si of nickel₂Si which is an intermetallic compound. In addition to electrical conductivity falling, since nickel/Si becomes superfluous [Si concentration] to a nickel₂Si presentation less than by three, when the amount of dissolution Si in a matrix increases, at the time of heat treatment, it becomes easy to generate Si oxide film to a material-list side, and soldering nature and plating nature cause degradation.

[0015] In order to reduce the amount of dissolution Si as much as possible from said reason, the amount of nickel has a way good although the weight ratio to a nickel₂Si presentation is nickel/Si=4 liable to superfluous a little to a nickel₂Si presentation. However, since the amount of superfluous nickel will increase to a nickel₂Si presentation if nickel/Si exceeds 7, the electrical conductivity considered as a request is not obtained. Therefore, the weight ratio of Si and nickel for obtaining good electrical conductivity, soldering nature, and plating nature is nickel/Si=3-7, and 4.5 is the most desirable.

[0016] the presentation of the oxide with which the reason specified or less as 8.0 generates the weight ratio (it is described as Si/Mg below) of the amount of Mg, and the amount of Si to a material-list side at the time of the last heat treatment -- Si oxide -- receiving -- Mg oxide -- it is for considering as a rich presentation. Although many of Si contained into this invention alloy forms nickel and a compound, a part of Si dissolves in a matrix, and the Si oxide SiO₂ is generated by the material-list layer at the time of heat treatment. Moreover, since Mg is also an active metal, the Mg oxide MgO is generated at the time of heat treatment. Moreover, these oxides turn into 2 MgO-SiO₂ and MgO-SiO₂ compound according to each amount of generation.

[0017] MgO and 2 MgO-SiO₂ which are generated in a MgO rich field among said oxides are all melttable in an acid, and SiO₂ and MgO-SiO₂ which are generated in a SiO₂ rich field are all insoluble (it does not act on an acid) at an acid. Since a surface oxide layer is easily removed by acid washing before mounting when the presentation of the scaling object after heat treatment is the thing of a MgO rich field, soldering nature and plating nature become good. In order to make the oxide presentation after heat treatment into the thing of a MgO rich field in the component presentation of this invention alloy, it became clear that it is effective to be referred to as Si/Mg<=8.0 after being referred to as nickel/Si=3-7. Therefore, the weight ratio of Mg and Si for obtaining good soldering nature and good plating nature in the component presentation of this invention alloy is 8.0 or less, and it is effective to carry out to 6.0 or less still more preferably.

[0018] (4) an Auger electron peak intensity specific surface -- although it is effective to specify a nickel/Si ratio and Si/Mg further after specifying the component range of nickel, Si, and Mg as mentioned above in order to obtain the copper alloy excellent in description, depending on manufacture conditions, the presentation of a surface oxide layer may not become the thing of a Mg oxide rich field. This is considered to be a complex operation of an addition component and the amount of components, heat treatment conditions (heating temperature, time amount), etc. Then, as a result of this invention person's conducting detailed examination, it became clear by adjusting a quality governing and heat treatment conditions that the alloy considered as a request was obtained so that the ratio of Mg peak intensity / Si peak intensity of the Auger electron spectrum of the ingredient maximum front face after the last heat treatment might become larger than 1.0.

[0019] 1.0 or more should just be the ratio of Mg subpeak in the differential mold wide spectrum specifically obtained by the qualitative analysis of Auger electron spectroscopy (energy value: 1170-1190eV), and Si subpeak (energy value: 1605-1625eV) on the strength (peak amplitude). Although the Maine peak exists in a low energy side, since both energy value is concentrating Mg and Si on near and the location where the same is said of the peak of other elements, the peak has lapped and the reason evaluated by the subpeak is because identification is difficult. Therefore, what is necessary is just to make it become for it to be more desirable and larger than 1.5 so that the ratio of Mg peak intensity / Si peak intensity of the Auger electron spectrum of the ingredient maximum front face after the last heat treatment may become larger than 1.0 after specifying nickel/Si and a Si/Mg ratio, in order to obtain good soldering nature and good plating nature in the component presentation of this invention alloy.

[0020] (5) Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, aluminum, P, Mn, Ag or BeZn, and Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, aluminum, P, Mn, Ag or Be has the operation which improves the reinforcement of a Cu-nickel-Si system copper alloy, and thermal resistance. Moreover, there is effectiveness of improving the thermal resistance of the soldered joint section in Zn, in these, and there is effectiveness which makes an organization detailed in Fe. Furthermore, Ti, Zr, aluminum, and Mn also have the effectiveness of improving hot rolling nature. This reason is for mitigating the segregation of the sulfur to the ingot grain boundary which forms sulfur and a compound since these elements of compatibility with sulfur are strong, and causes a hot rolling crack. The above-mentioned effectiveness is not acquired with the content of Zn, Sn, Fe, Ti, Zr, Cr, aluminum, P, Mn, Ag, or Be being less than 0.005% in a total amount, but if the total content exceeds 2.0% on the other hand, electrical conductivity will fall remarkably. Then, these contents are determined as 0.005 - 2.0% in a total amount.

[0021] Next, the manufacture approach for obtaining this alloy is explained. Although repetitive manufacturing of this invention alloy is carried out in rolling and heat treatment, generally in the production process of a copper alloy, heat treatment is performed after the last cold working in many cases. It is divided roughly into distorted picking annealing, aging treatment, and refining annealing although the object of this heat treatment changes with processing hysteresis and applications of a product. Although it is desirable to perform these heat treatments in reducing gas or an inert gas ambient atmosphere, it is difficult, and since specifically acquires a target property, it must perform prolonged annealing that material temperature acquires a target property at less than 300 degrees C, and it is not economical. Since scaling advances remarkably and the deposit particle in a host phase dissolves further even if it is heat treatment in reducing atmosphere, when 600 degrees C is exceeded, reinforcement and conductivity fall. Moreover, in heat treatment in atmospheric air, it is not concerned with a temperature requirement but scaling advances remarkably. When material temperature exceeds 600 degrees C, since a scaling coat is thoroughly unremovable only by acid washing even if it specifies nickel, Si, the amount of Mg, and a weight ratio, in heat treatment in atmospheric air, polish of the material-list side of a considerable amount is needed. Therefore, the last heat treatment of this invention alloy needs to carry out in the range whose material temperature is 300-600 degrees C in reducibility gas or an inert gas ambient atmosphere.

[0022]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on an example. The copper alloy of the various component presentations shown in a table 1 with a RF fusion furnace was ingoted, and it cast to the ingot with a thickness of 20mm.

[0023]

[A table 1]

	No.	本発明合金及び比較例				重量比 Ni/Si	重量比 Si/Mg	最終焼純 材料温度 ℃
		Ni	Si	Mg	副成分			
本発明合金	1	2.60	0.63	0.09	—	4.0	7.2	450
	2	2.73	0.82	0.19	—	3.3	6.8	450
	3	3.20	0.57	0.19	—	5.6	8.0	600
	4	2.75	0.41	0.08	—	6.7	6.8	550
	5	1.63	0.35	0.08	0.42Fe	4.7	3.8	550
	6	2.54	0.66	0.18	0.11Zn 0.28Sn	3.8	3.7	600
	7	2.11	0.52	0.08	0.01Ti 0.03Cr	4.1	6.6	450
	8	1.82	0.44	0.07	0.15Al	4.1	6.3	600
	9	2.77	0.71	0.16	0.06P 0.41Zn	3.9	4.4	300
	10	2.20	0.49	0.11	0.007Be	4.5	4.6	350
	11	3.36	0.58	0.08	0.31Zr	5.8	7.3	450
	12	2.64	0.60	0.15	0.03Ag 0.09Mn	4.4	4.0	500
比較合金	1	1.22	0.35	0.08	—	4.9	8.1	600
	2	3.90	1.28	0.10	—	3.0	0.7	500
	3	2.02	0.31	0.04	—	6.5	7.8	600
	4	2.16	0.55	0.24	—	3.9	2.5	600
	5	2.61	0.68	0.18	0.78Al 1.43Sn	4.5	3.3	600
	6	2.85	0.38	0.14	—	7.5	2.7	600
	7	1.64	0.79	0.17	—	3.1	4.6	600
	8	2.76	0.88	0.10	—	3.1	8.8	600
	9	2.80	0.68	0.06	0.52Fe	4.1	13.6	500
	10	1.90	0.45	0.01	1.12Zn 0.12Sn	4.2	43	500
	11	2.60	0.65	0.09	—	4.0	7.8	650
	12	2.60	0.65	0.09	—	4.0	7.2	280

[0024] Next, after hot-rolling this ingot to 8mm in thickness and performing facing for surface descaling, it considered as the plate with a thickness of 1mm with cold rolling. Then, after performing solution treatment at the temperature of 850 degrees C, it cold-rolled to 0.4mm. And aging treatment of 5 hours each was performed at the temperature from which the reinforcement highest by each presentation of 400-600 degrees C is obtained, after that, it considered as the plate with a thickness of 0.25mm with cold rolling, and heat treatment for 10 seconds - 5 minutes was suitably performed at the temperature finally shown in a table 1 in the reducing gas (75%H2-25% N2) ambient atmosphere so that high intensity might be obtained further.

[0025] By the scan micro Auger-electron-spectroscopy analysis apparatus, the Auger analysis of the sample after the last heat treatment carried out qualitative analysis at three places by the electron gun acceleration voltage of 5kV, and analysis field 50micrometerx50micrometer, measured the intensity ratio (gain) of Mg subpeak on the obtained differential mold wide spectrum, and Si subpeak, took the average, and was taken as the OJIE peak intensity ratio.

[0026] Thus, many properties were evaluated per [which was obtained] each alloy. The result is shown in a table 2.

[0027]

[A table 2]

本発明合金及び比較合金評価結果

	No.	t-ジヤイド 強度比 Mg/Si	引張強さ N/mm ²	導電率 %IACS	応力 緩和率 %	半田 溶け時間 秒
本 発 明 合 金	1	1.4	710	50	18	1.0
	2	2.3	721	44	16	0.8
	3	4.7	698	45	15	0.6
	4	1.1	684	47	19	1.4
	5	2.6	612	54	20	1.2
	6	3.9	664	49	15	0.9
	7	1.3	678	52	17	1.1
	8	1.8	647	56	20	0.9
	9	1.5	702	41	20	1.5
	10	2.9	725	52	17	1.2
	11	1.6	714	41	19	1.0
	12	5.1	712	48	19	0.8
比 較 合 金	1	1.4	483	86	10	0.8
	2	2.5	724	37	17	1.1
	3	1.1	627	48	28	1.5
	4	4.8	698	49	10	0.9
	5	2.1	690	30	17	1.4
	6	1.9	710	36	18	1.3
	7	0.9	621	38	17	2.2
	8	0.8	703	47	20	2.4
	9	0.7	685	44	19	3.4
	10	0.3	644	45	29	X 不溶性
	11	0.0	602	47	16	2.6
	12	0.8	694	49	17	2.3

[0028] About reinforcement, tensile strength was measured in the tension tester. Conductivity (%IACS) estimated electrical conductivity. The stress relaxation characteristic carried out the load of 80% of the bending stress of proof stress 0.2% in 150-degree C atmospheric air, and evaluated the rate of stress relaxation of 1000 hours after by %. The surface characteristic evaluated by soldering nature.

Assessment of soldering nature was performed with meniscography, it was immersed in the Sn-Pb bath for 10 seconds in a depth of 2mm 60 235**3-degree C%, and time amount until solder is thoroughly damp, and solder **** time amount were measured. In addition, after acetone cleaning, as acid washing, pretreatment before soldering nature assessment was immersed and stirred for 10 seconds at the 10vol% sulfuric-acid water solution, made the test piece immersed for 5 seconds, and applied flux after rinsing / desiccation and into the 25% rosin-ethanol solution. Generally solder **** time amount is made good [the thing for 2.0 or less seconds].

[0029] As shown in a table 2, this invention alloy No.1-No.12 have the outstanding reinforcement, conductivity, a stress relaxation characteristic, and soldering nature. Especially the rate of stress relaxation of any invention alloy is as good as 20% or less, and its solder **** time amount is also as good as 1.5 or less seconds.

[0030] On the other hand, as compared with this invention alloy, although a presentation differs from this invention alloy in part, since nickel is low, reinforcement is inferior [No.1] in No.1-No.5 among comparison alloys. Since No.2 have high Si, conductivity is inferior in them. Since Mg is low, a stress relaxation characteristic is inferior in No.3. Although the property top of No.4 is good, since .No.5 to which the yield fell greatly since Mg concentration was high, the casting surface quality at the time of casting is bad and the crack occurred again at the time of hot working contain an accessory constituent across the range, conductivity is inferior in them. Although this invention alloy and the amount of

components of No.6-No.9 are still the more nearly same, a nickel/Si ratio differs from a Si/Mg ratio, since No.6 have the high nickel/Si ratio, conductivity is inferior, and since No.7 have the low nickel/Si ratio, they are inferior in conductivity and soldering nature. No. -- since 8 and 9 have the large Si/Mg ratio, they are inferior in soldering nature. Moreover, about No.10, since the Si/Mg ratio is low still larger, Mg is [soldering nature] a notably bad example. Although comparison alloy No.11 were the thing of the same presentation as this invention alloy, since the material temperature of the last heat treatment was over the upper limit of this invention, reinforcement fell and soldering nature also deteriorated further. Although comparison alloy No.12 heat-treated the thing of the same presentation as this invention alloy at temperature with the last heat treatment temperature lower than the minimum temperature of this invention, although the mechanical characteristic was good, plate leaping took much time amount to it. Moreover, the OJIE peak intensity ratio became low and soldering nature resulted in deteriorating.

[0031]

[Effect of the Invention] As explained above, it has the reinforcement and the electrical conductivity which were excellent according to this invention, and the copper alloy which was further excellent also in a stress relaxation characteristic and soldering nature is obtained, and it is suitable as a leadframe, a terminal, and a copper alloy for connector isoelectronic ingredients.

[Translation done.]